

Výpočet teploty vzplanutí multikomponentních směsí alternativních paliv

Mária Skřínská, Lenka Frišhansová, Veronika Mikošková

Výzkumný ústav bezpečnosti práce, v. v. i, Jeruzalémská 1283/9, 110 00 Praha 1,
skrinska@vubp-praha.cz

Souhrn

Předmětem článku je predikce a detailní analýza hodnot bodu vzplanutí vybraných, laboratorně připravených, dosud nepublikovaných, multikomponentních směsí alternativních paliv v kapalném skupenství využitím studií principiálně různých termodynamických modelů. Porovnání křivek predikovaných hodnot s výsledky studií analogických látek a změřenými experimentálními daty použitím principiálně různých metod. Diskuze odchylek výsledků predikce mezi jednotlivými modely založená na výsledcích předchozích teoretických a experimentálních studií podpořených změřenými daty. Posouzení aplikace a diskuze vhodných numerických metod pro vyhodnocení získaných závislostí.

Klíčová slova: bod vzplanutí; predikce; multikomponentní směs; pensky-martens; abel; aproximační funkce

Úvod

Z hlediska metod lze bod vzplanutí binárních směsí v kapalně fázi stanovit experimentálně a teoreticky. Při stanovení a hodnocení bodu vzplanutí experimentálně [1-2] hraje důležitou roli, že tento parametr nemá hodnotu fyzikální konstanty. Jeho hodnota je dána zkušebními zařízeními [3] a reprodukovatelné hodnoty lze získat jen při dodržení daných zkušebních podmínek použitím často finančně náročných certifikovaných materiálů. Tato procedura může být obzvláště v případě směsí drahá a časově náročná. Bod vzplanutí lze stanovit také teoreticky. V literatuře existuje několik teoretických metod predikce tohoto parametru. Mezi nejstarší patří model predikce bodu vzplanutí dle Wickey a kol., publikovaný v roce 1963 a využitelný pro látky podobné petroleji [4]. Tento model byl různými pokusy [5-7] zpřesňován a zobecňován více než půl století, až do roku 2002, kdy Liaw a kol. [8] publikoval obecný a v současnosti všeobecně uznávaný model predikce bodu vzplanutí založený na předpokladu rovnovážného stavu kapaliny a její páry využitím principiálně různých termodynamických modelů. Mezi nejznámější patří model dle Margulese [9], Van Laara [10] a Wilsona [11], používané jsou také modely dle NRTL [12], UNIFAC [13] a UNIQUAC [14]. V současnosti nejsou publikovány teoretické studie binárních směsí $C_nH_{2n+1}OH$, pro $n=1,3$ a $n=2,4$ v kapalně fázi pomocí žádné experimentální a teoretické metody. Výsledky experimentálních dat a teoretických predikcí bodu lze analyzovat výpočtem pomocí korelačních metod využitím různých aproximačních funkcí. Některé z těchto funkcí jsou založeny na empirických aproximacích [15], část je založena na polynomiálních výrazech [16] a část je založena na využití speciálních modifikovaných funkcí [17].

Koncepční a metodické přístupy

Pro stanovení bodu vzplanutí směsí v kapalně stavu se velmi uplatňují metody fyzikální, které jsou založeny především na metodách otevřeného a uzavřeného kelímku popř. alternativních metod stanovení tohoto parametru. Aplikace fyzikálních metod na studium bodu vzplanutí vyžaduje obzvláště přesnou znalost složení analyzované směsi, kdy i malá nečistota bodu vzplanutí certifikovaného materiálu a odchylka od daných podmínek jeho stanovení může výslednou hodnotu zcela znehodnotit. Pro koncept tohoto článku byla pouze k doplnění chybějících informací obzvláště v případě multikomponentních směsí jako metodický přístup zvolena metoda uzavřeného kelímku kombinovaná s předchozími teoretickými i experimentálními studiemi. Jedná se o experimentální techniku kvalitativní a kvantitativní analýzy. Pomocí tohoto metodického přístupu lze za dodržení daných podmínek zkoušky velmi přesně i správně stanovit hodnoty bodu vzplanutí těkavých látek. Pro měření bodu vzplanutí bude použita publikovaná koncepce experimentálního uspořádání. Uvedená metoda je v současné době v oboru standardně používaná. S ohledem na výsledky z přechodných studií čistých látek a numerickou

analýzu stanovení bodu vzplanutí je splnění cílů návrhu výzkumného projektu reálné. V rámci výsledků měření se předpokládá spolupráce formou odborných konzultací s jinými pracovišti.

Termodynamický model

V roce 2002 Liaw a kol. [8], publikoval obecný postup predikce teploty vzplanutí, který se používá i dnes. Tato metoda je založena na předpokladu rovnovážného stavu kapaliny a její páry. Je vyjádřena Le Chatelierovou rovnicí:

$$\sum_{i=1}^2 \frac{P_i^{sat} x_i \gamma_i}{P_{i,fp}^{sat}} = 1 \quad (1)$$

kde P_i^{sat} = tlak par při teplotě T (Pa); $P_{i,fp}^{sat}$ = tlak par při teplotě vzplanutí (Pa); x_i = molární podíl kapalné složky i (-); γ_i = koeficient aktivity pro Wilsonovu rovnici (-).

V případě ideálních směsí, kde koeficient aktivity $\gamma_i = 1$ je rovnice (1) ve tvaru:

$$\frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (2)$$

kde P_i^{sat} = tlak par při teplotě T (Pa); $P_{i,fp}^{sat}$ = tlak par při teplotě vzplanutí (Pa); x_i = molární podíl kapalné složky i (-); γ_i = koeficient aktivity pro Wilsonovu rovnici (-).

Teplota, která splňuje rovnici (1) nebo (2) je teplota vzplanutí směsi. Pokud jsou, známe požadované konstanty, tlak par lze odhadnout pomocí Antoineovy rovnice:

$$\log P_i^{sat} = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i T + D_i T^{E_i} \quad (3)$$

kde P_i^{sat} = tlak par při teplotě T (Pa); A_i , B_i , C_i , D_i a E_i jsou regresní koeficienty pro složku i ; T = termodynamická teplota (K).

K výpočtu aktivitních koeficientů (charakterizace ne-ideality směsi) je výpočet dle Wilsonovy rovnice jedním z nejpoužívanějších, protože je flexibilní a jednoduchý. Nejvíce vyhovuje pro velmi neideální, ale mísitelné směsi. Využívá se především u výpočtů směsí alkoholů, fenolů a alifatických uhlovodíků.

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) + x_j \left(\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{\Lambda_{ji} x_i + x_j} \right) \quad (4)$$

kde γ_i = koeficient aktivity pro Wilsonovu rovnici (-), x_i , x_j = molární frakce kapalných složek (-), Λ = Wilsonův parametr, i, j = indexy látek.

Pro zjednodušení se zde zavádějí Wilsonovy parametry Λ_{ij} a Λ_{ji} pro které platí vztah:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^l}{v_i^l} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (5)$$

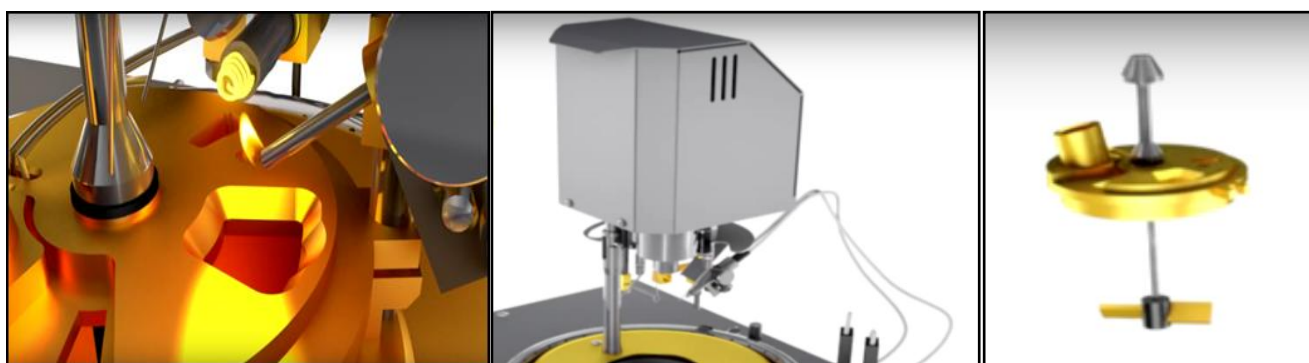
kde Λ_{ij} , Λ_{ji} = Wilsonovy parametry (-), v^l = objemový zlomek (m^3/mol), λ_{ij} , λ_{ji} = binární parametry Wilsonovy rovnice (J/mol), i, j = indexy látek a R je molární plynová konstanta [J/K.mol].

Experiment

Správná funkce přístroje byla ověřena pomocí certifikovaného referenčního materiálu (CRM) dekanu a hexadekanu za použití postupů A a B dle EN ISO 2719 (výsledky měření spadají do shodnosti této normy). Hodnoty opakovatelnosti pro postupy A a B byly porovnány s hodnotami v tabulkách č. 1 a 2 EN ISO 2719. Hodnoty reprodukovatelnosti pro postupy A a B byly porovnány s hodnotami v tabulkách č. 3 a 4 EN ISO 2719.

Popis zařízení

Přístroje Pensky-Martens a Abel-Pensky jsou určeny pro stanovení bodu vzplanutí hořlavých kapalin v uzavřeném kelímku v rozsahu od $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Funkci přístroje zajišťuje snímač barometrického tlaku a snímač teploty, který určuje, kdy dojde ke zkušebnímu zapálení směsi. Po celou dobu měření dochází k automatickému promíchávání zkoušené látky.

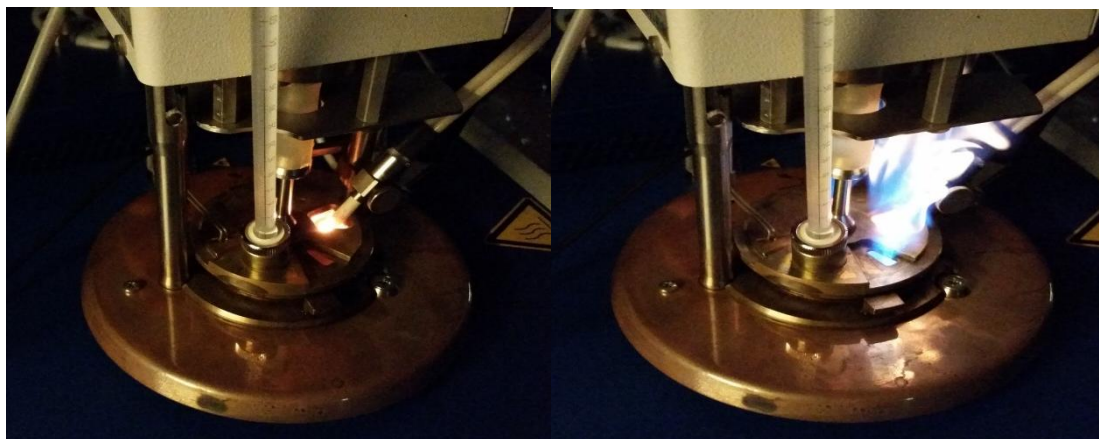


a)

b)

c)

Obr. 1 Sestava zkušebního kelímku a víčka: a) zkušební kelímeček s víčkem, uzavírací clonou a zapalovacím zařízením (plamen, žhavený drátek), b) motor míchadla s násadou hřídele míchadla, c) míchadlo se dvěma kovovými dvoulistými vrtulemi zabudované do středu víčka.



Obr. 2 Fotografie vzplanutí par $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ při $13\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Popis metody

Zkušební vzorek směsi se nalije do zkušebního kelímku přístroje (Pensky-Martens, Abel-Pensky) a zahřívá se tak, aby se jeho teplota za stálého míchání konstantně zvyšovala ($1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$). Zapalovací zařízení se v pravidelných teplotních intervalech nasměruje otvorem víčka do zkušebního kelímku a současně se přerušuje míchání. Nejnižší aplikace, při které aplikace zapalovacího zařízení způsobí vzplanutí par zkušebního vzorku a rozšíření plamene po povrchu kapaliny, se zaznamená jako bod vzplanutí při atmosférickém tlaku okolí. Tato teplota se pomocí rovnice $T_c = T_0 + 0,05(101,3-p)$, kde T_0 je bod vzplanutí při atmosférickém tlaku okolí, v $^{\circ}\text{C}$ a p je atmosférický tlak, v kPa. Teplota vzplanutí byla odečtena z teploměru (IP 15C/ASTM 9C) se jmenovitým rozsahem $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+110\text{ }^{\circ}\text{C}$, hodnotou dílku $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a s největší dovolenou chybou $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Výsledky

Tab. 1 Hodnoty teplot vzplanutí získaných aproximací polynomičnou funkcí ($^a y = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3 + b_4x^4 + b_5x^5$) a recipročnou funkcí ($^b y = \frac{1}{a+bx^c}$)

Směs	Aproximace	
	Polynomiální ^a	Recipročká ^b
B + W	a = 48.08667 b = -197.91746 c = 608.581 d = -952.00466 e = 713.92774 f = -207.69231 R2 = 0.99443	a = 0.01872 b = 0.05067 c = 0.64326 R2 = 0.97566
C + W	a = 31.33333 b = 0.28252 c = -57.91375 d = 155.36131 e = -182.98368 f = 76.92308 R2 = 0.9868	a = 0.0318 b = 0.01218 c = 1.32801 R2 = 0.98354
D + W	a = 40.05333 b = 48.35876 c = -231.05186 d = 490.88578 e = -488.28671 f = 176.92308 R2 = 0.99526	a = 0.02302 b = 0.00422 c = 3.73196 R2 = 0.98718

Tab. 2 Porovnání hodnot polynomiální aproximace and aproximace recipročnou funkcí s výsledky výpočtů Wilsonovým modelem pro směs metanolu + etanolu.

Etanol	Predikce (tato práce)			Aproximace (tato práce)			
	T _{FPI}	T _{FPW}	Δ _{WI}	T _{FPP}	Δ _{PI}	T _{FPR}	Δ _{RI}
1.0	36.9	36.90	0.00	36.88	0.02	37.00	0.10
0.9	38.3	37.30	-1.00	38.39	0.09	38.55	0.25
0.8	40.3	37.37	-2.93	40.17	0.13	39.98	0.32
0.7	41.6	37.39	-4.21	41.56	0.04	41.22	0.38
0.6	42.1	37.40	-4.70	42.40	0.30	42.24	0.14
0.5	43.1	37.41	-5.69	42.84	0.26	43.00	0.10
0.4	43.2	37.42	-5.78	43.16	0.04	43.47	0.27
0.3	43.3	37.42	-5.88	43.50	0.20	43.62	0.32
0.2	43.8	37.43	-6.37	43.69	0.11	43.46	0.34
0.1	43.0	37.43	-5.57	43.02	0.02	42.98	0.02

$$\Delta = (T_{\text{predikovaná}} - T_{\text{aproximovaná}})$$

Uplatnění výsledků v praxi

Co se týče uplatnění výsledků v praxi, u alternativních paliv používaných v dopravě, tedy směsí kapalných alternativních paliv lze, kromě specifických, předpokládat podobné nebezpečné vlastnosti jako u paliv standardních, tedy nebezpečí požáru a výbuchu. Nebezpečí požárů a výbuchů kapalin je spojeno s určitými nebezpečnými vlastnostmi těchto látek. Jednou z těchto nebezpečných vlastností látek je hořlavost. Aby bylo možné stanovit a hodnotit hořlavost látky, jsou spolu s dalšími fyzikálně chemickými parametry zavedeny tzv. technicko-bezpečnostní parametry látky. Jedním z důležitých technicko-bezpečnostních parametrů je bod vzplanutí. Tento parametr je v bezpečnostní praxi a chemickém průmyslu používán např. v přepravních, manipulačních a bezpečnostních předpisech jako klasifikační vlastnost k definování „hořlavých“ a „zápalných“ materiálů. Praktické využití může mít hodnota bodu vzplanutí i další obecnější aplikace jako např. (i) ukazovat na přítomnost vysoce těkavých materiálů v poměrně netěkavém nebo nehořlavém materiálu a (ii) být předběžným krokem k dalším zkoumáním složení neznámých materiálů. Z výše uvedené bezpečnostní praxe i obecných aplikací lze konstatovat, že bod vzplanutí je široce využívaným technicko-bezpečnostním parametrem a jakékoli zpřesnění a/nebo zrychlení jeho stanovení a/nebo predikce a výzkum tohoto parametru obzvláště v oblasti fyzikální-chemie procesů ovlivňujících tento parametr může pozitivně ovlivnit všechny uvedené oblasti.

Literatura

1. D.A. Crowl, J.F. Louvar: Chemical process safety, fundamentals with applications. Prentice hall international series in the physical and chemical engineering sciences (pp. 227, 230e232, 566e569). New Jersey, (2002).
2. K. Okamoto: Fire Safety Journal 49, (2012).
3. American Society for Testing and Materials, ASTM E 502 - 84: Selection and Use of ASTM Standards for the Determination of Flash Point of Chemicals by Closed Cup Methods (ASTM International, West Conshohocken, PA, (2000).
4. R.O. Wickey, D.H. Chittenden: Hydrocarb. Process 42, 157, (1963).
5. W.A. Affens, G.W. McLaren: J. Chem. Eng. Data 17, 482 (1972).
6. J.L. McGovern: J. Coats Technol. 64, 810, (1992).
7. D. White, C.L. Beyler, C. Fulper, J. Leonard: Fire Saf. J. 28, 1, (1997).
8. H.-J. Liaw, Y.H. Lee, C.L. Tang, H.H. Hsu, J.H. Liu, J. Loss Prev. Process Ind. 15, 429 (2002); H.-J. Liaw, Y.H. Lee, V. Gerbaud, Y.H. Li: Fluid. Phase Equilib. 300, 70, (2011).
9. K. Whol, Chem. Eng. Prog. 49, 218 (1953)
10. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, J.M. Poling, The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill. New York, USA, (1987)
11. G.M. Wilson: J. Am. Chem. Soc. 86, 127, (1964).
12. H. Renon, J.M. Prausnitz: AIChE Journal, 14, 135, (1968).
13. A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz: AIChE Journal 21, 1086 (1975)
14. D.S. Abrams, J.M. Prausnitz: AIChE Journal, 21, 116 (1975)
15. L. Catoire, V. Naudet: J. Phys. Ref. Data, 33, 4, (2004)
16. L. Catoire, S. Paulmier, V. Naudet: J. Phys. Chem. Ref. Data, 35, 1, (2006).
17. H. Farazdaghi, P.M. Harris: Plant Competition and Crop Yield, Nature, 217, 5125, (1968).